

⑬ Int. Cl.⁵C 08 F 220/26
C 03 C 25/02
C 08 F 220/22299/02
C 09 D 4/00
4/02
G 02 B 6/44

識別記号

MML B
MMT B
MMV A
MRV
PDY
PDV
3 0 1 A

庁内整理番号

8620-4J
8821-4G
8620-4J
8620-4J
7445-4J
8620-4J
8620-4J
7036-2H

⑭ 公開 平成3年(1991)3月25日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 樹脂組成物及び耐熱性光ファイバ用コーティング剤

⑯ 特 願 平1-203796

⑰ 出 願 平1(1989)8月8日

⑱ 発 明 者 横 島 実 茨城県取手市井野2291

⑲ 発 明 者 松 本 寛 一 東京都北区志茂3-17-18

⑳ 出 願 人 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 竹田 和彦

明 細 書

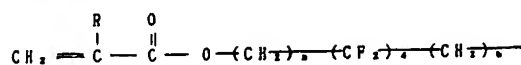
1. 発明の名称

樹脂組成物及び耐熱性光ファイバ用コーティング剤

2. 特許請求の範囲

1) エポキシアクリレート(A)と

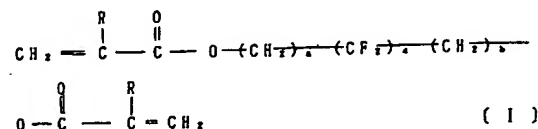
一般式(1)

(但し、式中、Rは、H又はCH₃であり、a及びbは、各々、1又は2である。)

で示される化合物(B)とイミドアクリレート(c)を含有することを特徴とする樹脂組成物。

2) エポキシアクリレート(A)と

一般式(1)

(但し、式中、Rは、H又はCH₃であり、a及びbは、各々、1又は2である。)

で示される化合物(B)とイミドアクリレート(c)を含有することを特徴とする耐熱性光ファイバ用コーティング剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、樹脂組成物及び耐熱性光学ガラスファイバ用コーティング剤に関し、特に高温で使用する光ファイバのガラス表面保護に施されるコーティング剤に関する。

(従来の技術)

光ファイバは、情報伝送性能が大であり外部の干渉を比較的受けないので、最近数年間特に通信分野において用途が著しく増加している。光ファイバは、通信分野で利用されるため一般にガラス

製である。しかしガラスファイバは、元来もろく、水蒸気により化学的におかされるので容易に破壊され、取り扱いが困難である。従って、従来より、光学ガラスファイバは、表面に樹脂被膜が施されている。この様な樹脂被膜材料としては、従来エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等が用いられているが、硬化に長時間を要するので生産性に劣るほか、柔軟性に欠けるので、側圧により伝送特性が損なわれる欠点がある。最近上記欠点を改良する目的でウレタンアクリレートを含む紫外線硬化性組成物がさかんに検討され、光学ガラスファイバ用紫外線硬化性組成物およびかかる被膜を形成する方法、例えば、特開昭58-223638号、特開昭59-170154号および特開昭59-170155号明細書に紫外線硬化性コーティング組成物が提案されている。

(発明が解決しようとする課題)

現在使用されている紫外線硬化性コーティング組成物は、速い硬化速度、所望の特性が容易に且つ正確に得られる利点を有するが、高温での長期

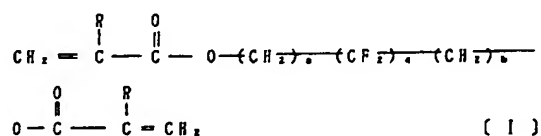
の使用には、硬化物のヤング率、伸び及び強度等の変化が大きく、常時、高温で使用する様な用途、例えば、ミサイルや原子炉等に使用する光ファイバ用コーティング剤には、使用できない。

(課題を解決するための手段)

上記の課題を解決するため、本発明者らは、鋭意研究した結果、硬化速度が速く、硬化して得られた樹脂被膜を、高温下に放置しても、伸びヤング率等の物性の変化が小さく、また吸水率も小さい光伝送用の光学ガラスファイバのコーティング剤に通した新規な樹脂組成物を提供することに成功し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、

(1) エポキシアクリレート (A) と

一般式 (I)



(式 (I) 中、R は、H 又は CH₃ であり、a 及び b は、各々、1 又は 2 である。)

で示される化合物 (B) とイミドアクリレート (c) を含有することを特徴とする樹脂組成物。

(2) エポキシアクリレート (A) と一般式 (I)

で示される化合物 (B) とイミドアクリレート (C) を含有することを特徴とする耐熱性光ファイバ用コーティング剤に関するものである。

本発明では、エポキシアクリレート (A) を使用するが、その具体例としては、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (例えば、シェル化学 (株) 製、エピコート 828、エピコート 1001、三井石油化学 (株) 製、エポミック R-114 等) のエポキシアクリレート、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (例えば、シェル化学 (株) 製、エピコート 807 等) のエポキシアクリレート、ビスフェノール A D 型エポキシ樹脂 (例えば、三井石油化学 (株) 製、エポミック R-710) のエポキシアクリレート、ヒダントインのジグリシジルエーテル (例えば、チバガイギー (株) 製、アラルダイト X B 2793 等)

のエポキシアクリレート、環式脂肪族エポキシ (例えば、ダイセル化学工業 (株)、セロキサイド 2021 等) のエポキシアクリレート等を挙げる事ができる。こうしたエポキシアクリレート (A) を得るには、例えば上記に挙げたようなエポキシ樹脂のエポキシ基に対してアクリル酸を反応せしめることによりエポキシアクリレート (A) を得ることができる。かかるエポキシ基とアクリル酸との反応は、例えば、トリエチルアミン、テトラメチルアンモニウムクロライド、ジメチルベンジルアミン、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリフェニルスチビン等の慣用の触媒を使用するのが好ましい。この触媒の好ましい使用量は、反応混合物に対して 0.1 ~ 5 重量% である。特に好ましいエポキシアクリレートとしては、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂のエポキシアクリレート、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂のエポキシアクリレート等が挙げられる。エポキシアクリレート (A) の使用割合は、樹脂組成物及び耐熱性光ファイバ用コーティング剤中 10 ~ 60 重量%

の範囲で使用するのが好ましく、特に20~50重量%の範囲で使用するのが好ましい。

本発明では、一般式(1)で表される化合物(B)を使用する。化合物(B)は、 $\text{HO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2-\text{OH}$ や $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ のフッ素化合物と(メタ)アクリル酸を反応させることによって得ることができる。アクリル酸またはメタクリル酸の使用量は、仕込んだ前記フッ素化合物0.5モル当り、それらの約1~5モルである。該反応は、(メタ)アクリル二重結合の重合を最少化または遅延させるために重合防止剤の存在下に行うことが好ましい。上記重合防止剤は、当業者に周知なものであり、それらは該混合物の0.01~5重量%の濃度で使用する。それらの重合防止剤の例として、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、p-ベンゾキノン、フェノチアジン、N-ニトロソジフェニルアミン、チオ尿素、銅塩等が挙げられる。該反応は、一般的には約50℃~130℃好ましくは65℃~90℃の温度にお

いて、一般式(1)で表される化合物(B)を生成するためのアクリル酸または、メタクリル酸による前記のフッ素化合物のエステル化を確実に完結させるために十分な時間にわたって行う。この時間は、バッチの規模、それぞれの反応物及び触媒及び採用される反応条件により変動する。またエステル化触媒は使用されるアクリル酸又は、メタクリル酸に対して0.1~15モル%、好ましくは、1~6モル%の濃度で存在させる。エステル化触媒としては任意の公知のものを使用することができ、これらの例として、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、リン酸、硫酸などを挙げることができる。またエステル化反応中に生成した水分の除去を助けるためにヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンのような不活性溶剤を存在させることが望ましい。一般式(1)で表される化合物(B)の使用量は、樹脂組成物及び耐熱性光ファイバ用コーティング剤(これらを以後組成物という。)中10~80重量%であるのが好ましく特に30~60重量%であるのが好ましい。

本発明では、イミドアクリレート(C)を使用するが、使用し得るイミドアクリレート(C)は、例えば、ジカルボン酸無水物(例えば、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸等)とヒドロキシアールキルアミン類(例えば、2-アミノ-1-エタノール、2-アミノ-1-プロパノール、3-アミノ-1-ブタノール、3-アミノ-2-ジメチル-1-プロパノール等)との反応物をアクリル酸と反応させることによって得ることができる。

前記のジカルボン酸無水物とヒドロキシアールキルアミン類の反応は、溶媒の存在下、50~200℃、好ましくは80~150℃の温度において脱水して行われる。本反応に使用しうる溶媒は、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、(o, m, p)-クレゾール等が挙げられる。反応に仕込むヒドロキシアールキルアミン類の量は、ジカルボン酸無水物の仕込み量1モルあたり、約0.98~1.10モル、好ましくは1.00~1.05モルである。反応の

終了にあたって、ジカルボン酸無水物とヒドロキシアールキルアミン類の反応物を含む反応混合物をそのまま次の反応原料として使用することもできるが、未反応原料を水洗等によって除去して使用することもできる。

イミドアクリレート(C)の製造

イミドアクリレート(C)は、前記のジカルボン酸無水物とヒドロキシアールキルアミン類との反応物とアクリル酸との反応により製造される。アクリル酸の使用量は、仕込んだ前記のジカルボン酸無水物とヒドロキシアールキルアミン類との反応物の1モル当り、好ましくはそれらの約1~2モルである。化学量論的量である1モルを前記のジカルボン酸無水物とヒドロキシアールキルアミン類との反応物の水酸基の反応性水素と反応させることが望ましいけれども実際上は、反応を完全に行うことができる様にそれらのわずかに過剰量を仕込むことが特に好ましい。該反応は、アクリル二重結合の重合を最少化または遅延させるために重合防止剤の存在下に行うのが好ましく、使用する重

合防止剤は当業者に周知であり、それらは該混合物の0.01～5重量%の濃度で使用するのが好ましい。それら重合防止剤の例として、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、p-ベンゾキノン、フェノチアジン、N-ニトロソジフェニルアミン、銅塩等が挙げられる。該反応は、一般的に約50～150℃、好ましくは80～130℃の温度においてイミダアクリレートを生成するための、アクリル酸による前記のジカルボン酸無水物とヒドロキシアルキルアミン類との反応物のエステル化を確実に完結させるのに十分な時間にわたって行う。又、エステル化触媒を、使用されるアクリル酸に対して0.1～15モル%、好ましくは1～6モル%の濃度で存在させる。任意の公知のエステル化触媒を使用することができる。これらの例として、硫酸p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、リン酸等を挙げることができる。ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン等の不活性溶剤を存在させて、このエステル化反応中に生成した水分の除去を助

けることが望ましい。

特に好ましいイミダアクリレートとしては、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等のジカルボン酸無水物と2-アミノ-1-エタノール、3-アミノ-1-ブタノール等のヒドロキシアルキルアミン類の反応物とアクリル酸の反応物が挙げられる。イミダアクリレート(C)の使用割合は、組成物中5～40重量%の範囲で使用するのが好ましく、特に10～30重量%の範囲で使用するのが好ましい。

本発明の組成物は、紫外線で硬化する場合、光重合開始剤としては、公知のどのような光重合開始剤であっても良いが、配合後の貯蔵安定性の良い事が要求される。このような光重合開始剤としては、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルスルフィニオキサイド等が挙げられる。好ましいものとしては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等

が挙げられる。これら光重合開始剤は、一種あるいは二種以上を任意の割合で混合使用しむかまわない。その使用量は、通常、組成物の0～10重量%が好ましく、特に1～5重量%が好ましい。又、本発明の組成物は、イソボルニルアクリレート、アダマンチルアクリレート、水添ジシクロペンタジェンアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸のアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールのε-カプロラクトン変成物のジアクリレート等のアクリレート化合物等を使用することもできる。又、シランカップリング剤、酸化防止剤、重合禁止剤等の各種添加剤を添加することもできる。

本発明の樹脂組成物は、光学ガラスファイバの被覆用に有用である他、プラスチックの保護コーティング、金属類のコーティング、各種インキ等にも使用できる。

本発明の耐熱性光ファイバ用コーティング剤を用いて光学ガラスファイバを被覆する場合、コー

ティング法としては、ダイスコーティング法が適当である。

本発明の耐熱性光ファイバ用コーティング剤を用いて光学ガラスファイバを被覆する場合、光学ガラス母材を線引きし、これに本発明の耐熱性光ファイバ用コーティング剤を、好ましくは、20～300μの厚さで被覆し、紫外線照射により、硬化する。本発明の組成物は、紫外線照射により容易に硬化する。例えば、低圧又は、高圧水銀灯、キセノン灯を用い紫外線を照射すればよい。

(実施例)

以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明する。なお、製造例、実施例中の部は、重量部である。

(エポキシアクリレート(A)の製造例)

製造例1

エポキシ当量187のビスフェノールA型エポキシ樹脂(シェル化学(株)製、エビコート828) 959部、アクリル酸362部、ジメチルベンジルアミン4.7部、メトキノン0.7部を入れ、95℃で15

時間反応を行い酸価1.5mgKOH/gのエポキシアクリレート(A-1)を得た。

製造例2

エポキシ当量169のビスフェノールF型エポキシ樹脂(シェル化学(株)製、エピコート807)900部、アクリル酸376部、トリフェニルスチレン4.6部、メトキノン0.6部を入れ90℃で20時間反応を行い酸価2.1mgKOH/gのエポキシアクリレート(A-2)を得た。

(一般式(1)で表される化合物(B)の製造例)

製造例3

下記構造式の化合物 700部



アクリル酸452部、硫酸15部、ハイドロキノン5部、ベンゼン480部、シクロヘキサン120部を仕込み、加熱し、生成水は、溶剤と共に蒸留、凝縮させ分離器で水のみ系外に取り除き、溶剤は、反応器に戻す。水が87部生成した時点で冷却した。反応温度は、82~89℃であった。反応混合物をベンゼン1200部及びシクロヘキサン300部に溶解し、

反応器に戻す。水が18部生成した時点で冷却した。次いで、アクリル酸86部、硫酸2.8部、ハイドロキノン1.0部を仕込み、加熱し、生成水は、溶剤と共に蒸留、凝縮させ、分離器で水のみ系外に取り除き、溶剤は反応器に戻す。水が18部生成した時点で冷却した。反応混合物をトルエン1000部に溶解し、20%苛性ソーダ水溶液で中和した後20%食塩水500部で3回洗浄する。溶剤を減圧留去して淡黄色の液体220部(C-1)を得た。

製造例6

3-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸168部、2-アミノ-1-エタノール87部、トルエン300部を仕込み、製造例5と同様にして、生成水が18部になった時点で冷却した。次いで、アクリル酸86部、P-トルエンスルホン酸5部、ハイドロキノン1部を仕込み、製造例5と同様にして、生成水が18部になった時点で冷却した。反応混合物をトルエン1000部に溶解し、20%苛性ソーダ水溶液で中和して後、20%食塩水500部で3回洗浄する。溶剤を減圧留去して、淡黄色の液体342部(C-

20%苛性ソーダ水溶液で中和した後、20%食塩水300部で3回洗浄する。溶剤を減圧留去して淡黄色の液体912部(B-1)を得た。

製造例4

下記構造式の化合物 524部



アクリル酸 346部、硫酸11部、ハイドロキノン2部、ベンゼン400部、シクロヘキサン100部を仕込み、加熱し、生成水が72部になるまで製造例3と同様に反応を行った。反応温度は82~88℃であった。反応混合物をベンゼン1200部及びシクロヘキサン300部に溶解し、製造例3と同様に、中和、洗浄、脱溶剤を行い、淡黄色の液体700部(B-2)を得た。

(イミドアクリレート(C)の製造例)

製造例5

ヘキサヒドロ無水フタル酸154部、2-アミノ-1-エタノール88.7部、トルエン300部を仕込み、加熱し、生成水は、溶剤と共に蒸留、凝縮させ、分離器で水のみ系外に取り除き、溶剤は、反

2)を得た。

製造例7

無水フタル酸148部、3-アミノ-1-ブタノール89部、トルエン400部を仕込み、製造例5と同様にして生成水が18部になった時点で冷却した。次いで、アクリル酸86部、P-トルエンスルホン酸5部、ハイドロキノン1部を仕込み、製造例5と同様にして、生成水が18部になった時点で冷却した。反応混合物をトルエン1000部に溶解し、20%苛性ソーダ水溶液で中和した後、20%食塩水500部で3回洗浄する。溶剤を減圧留去して、淡黄色の液体234部(C-3)を得た。

(樹脂組成物の実施例)

実施例1

製造例1で得たエポキシアクリレート(A-1)30部、製造例3で得た一般式(1)で表される化合物(B-1)50部、製造例5で得たイミドアクリレート(C-1)20部及び1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバ・ガイギー(株)製、イルガキュア-184)3部、を混合し、樹脂組

成物 A を調製した。

硬化物の特性を第 1 表に示す。

実施例 2

製造例 1 で得たエポキシアクリレート (A-1) 35 部、製造例 3 で得た一般式 (I) で表される化合物 (B-1) 40 部、製造例 6 で得たイミドアクリレート (C-2) 15 部、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールの 4 モル・ε-カプロラクトン反応物のジアクリレート (日本化薬 (株) 製 KAYARADHX-620) 10 部及び 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 3 部を混合し、樹脂組成物 B を調製した。

硬化物の特性を第 1 表に示す。

実施例 3

製造例 2 で得たエポキシアクリレート (A-2) 40 部、製造例 4 で得た一般式 (I) で表される化合物 (B-2) 40 部、製造例 5 で得たイミドアクリレート (C-1) 10 部、アダマンチルアクリレート 10 部及び 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 3 部を混合し、樹脂組成物 C を調製し

た。

硬化物の特性を第 1 表に示す。

実施例 4

製造例 2 で得たエポキシアクリレート (A-2) 20 部、製造例 3 で得た一般式 (I) で表される化合物 (B-1) 50 部、製造例 7 で得たイミドアクリレート (C-3) 10 部、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌル酸トリアクリレート 20 部及び 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 3 部を混合し、樹脂組成物 D を調製した。硬化物の特性を第 1 表に示す。

第 1 表

	樹脂組成物			
	A	B	C	D
硬度 (ショア D)	69	72	75	77
ヤング率 (23℃, kg/mm ²)	117	115	120	125
破断伸度 (23℃, %)	6.0	9.0	5.5	5.0
破断強度 (23℃, kg/mm ²)	4.5	4.6	4.8	5.0
150℃/1ヶ月放置後のヤング率、破断伸度				
ヤング率 (23℃, kg/mm ²)	118	116	121	126
破断伸度 (23℃, %)	6.5	9.1	5.4	4.9
吸水率 (重量増加%)	1.1	1.3	1.4	1.3

上記第 1 表において、

(ショア硬度 D) の測定: A、B、C 及び D の組成物は、高圧水銀ランプ (ランプ出力 2kw) を平行に配した光源下 8 cm の位置で照射して (コンベアスピード 20mm/min) 厚さ 250μm のシートを作製し、これを用いて測定した。測定法は JIS-Z 2246 の方法に準じて行った。

(破断強度: kg/mm²、破断伸度: %、ヤング率: kg/mm²) の測定: 試験は、上記のショア硬度 D の測定に使用したものと同一の条件で作製したシートを用いて測定を行った。

(吸水率) の測定: 試験片は、上記のショア硬度 D の測定に使用したものと同一の条件で作製した。これを用いて、純水中に 20℃/24 時間浸せきして試験の前・後の重量を測定し、吸水による重量の増加を % で表した。

実施例 5

光学ガラスファイバ用母材を約 2000℃ に加熱し、5mm/秒の速度で外径 125 ミクロンの光学ガラスファイバに紡糸した。連続する次の工程で、ダイス

コーティング法により、実施例1～4の樹脂組成物A～Dを被覆し紫外線を照射して硬化した。得られた被覆光学ガラスファイバは、樹脂組成物A～Dのいずれを被覆した場合も、150℃に1ヶ月放置しても伝送損失の変化は、認められなかった。

(発明の効果)

本発明の樹脂組成物及び耐熱性光ファイバ用コーティング剤は、硬化速度が速く、硬化して得られた樹脂被膜は、長期間、高温下に放置した時にも、伸びやヤング率の変化が小さく、着色が少なく、従って、高温で使用する光伝送用の光学ガラスファイバのコーティングに特に適する。

特許出願人 日本化薬株式会社